

**This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

**Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.**

**Defects in the images may include (but are not limited to):**

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORLED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-214281

(43)Date of publication of application : 13.12.1983

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

(21)Application number : 57-096921

(71)Applicant : NIPPON TELEGR & TELEPH CORP <NTT>

(22)Date of filing : 08.06.1982

(72)Inventor : TOBISHIMA SHINICHI  
YAMAJI AKIHIKO

### (54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY

#### (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a nonaqueous electrolyte for a lithium secondary battery in which charge-discharge performance of a lithium electrode is good by using a nitrobenzene derivative as an additive of an nonaqueous electrolyte.

CONSTITUTION: In a nonaqueous electrolyte prepared by dissolving a lithium salt in an organic solvent, a nitrobenzene derivative is used as an additive of the electrolyte. By adding the derivative, charge-discharge performance of a lithium electrode is increased. Although the reason is not always clear, it presumes that when an aromatic nitrocompound is added, a Li<sup>+</sup> ion conductive film is formed on the lithium surface and this film effectively acts in charge-discharge performance of a Li electrode. As effective nitrocompounds, 2,4,7-trinitro-9-fluorenone, nitramine, or 5-nitrobenzotriazole is used. 10-1mol/l or less of a nitrobenzene is preferably added. Addition of more than 10-1mol/l decreases charge-discharge performance of the Li electrode.

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—214281

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup>  
H 01 M 10/40

識別記号

庁内整理番号  
6821—5H

⑬ 公開 昭和58年(1983)12月13日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ リチウム二次電池用非水電解液

⑯ 特 願 昭57—96921

⑰ 出 願 昭57(1982)6月8日

⑱ 発 明 者 斎島真一

茨城県那珂郡東海村大字白方字  
白根162番地日本電信電話公社

⑲ 発 明 者 山路昭彦

茨城県那珂郡東海村大字白方字  
白根162番地日本電信電話公社  
茨城電気通信研究所内

⑳ 出 願 人 日本電信電話公社

㉑ 代 理 人 弁理士 雨宮正季

明 細 書

発明の名称

リチウム二次電池用非水電解液

特許請求の範囲

リチウム塩を有機溶媒に溶解させた非水電解液において、前記非水電解液の添加剤として、ニトロベンゼン誘導体を用いた事を特徴とするリチウム二次電池用非水電解液。

発明の詳細な説明

本発明は、リチウム二次電池に用いる電解液に関するものである。

リチウムを負極活物質として用いる電池は、小型・高エネルギー密度を有する電池として研究されているが、その二次化が大きな問題点となつている。

二次化が可能な正極活物質として、 $V_2O_5$ 、 $LiO_2$ 等の金属酸化物、 $TiS_2$ 、 $WS_2$ 等の層状化

合物が、 $Li$ との間でトポケミカルな反応をする化合物として知られており現在までチタン、ジルコニウム、ハフニウム、ニオブウム、タンタル、バナジウムの硫化物、セレン化物、テルル化物を用いた電池(米国特許第4089052号明細書参照)及びセレン化ニオブウム等を用いた電池

(J. Electrochem. Soc. vol. 124, 第7第968頁及び第325頁(1977年)参照)等が知られている。

しかしながら、このような二次電池用正極活物質の研究に比して、 $Li$ 極の充放電特性に関する研究は充分とはいえず、 $Li$ 二次電池実現のためには、充放電効率及びサイクル寿命等の充放電特性の良好な電解液の探査が重大な問題となつている。 $Li$ 極の充放電効率を向上させる試みとしては $LiClO_4$ /プロピレンカーボネイトにニトロメタン、 $SO_2$ 等の添加剤を加える試み〔Electrochimica Acta. Vol. 22, 第75頁～83頁(1977)〕や $LiClO_4$ /メチルアセテートを用いる試み〔Electrochimica Acta. Vol. 22, 第85頁～91

頁(1977)等が行なっているが、必ずしも充分とはいえず、さらに特性の優れたリチウム二次電池用電解液が求められている。

本発明は、このような現状に鑑みてなされたものであり、その目的はLi極の充放電特性の優れたリチウム二次電池用非水電解液を提供する事にある。

したがって、本発明によるリチウム二次電池用非水電解液は、リチウム塩を有機溶媒に溶解させた非水電解液において、前記非水電解液の添加剤として、ニトロベンゼン誘導体を用いた事を特徴とするものである。

本発明によれば、リチウム塩を有機溶媒に溶解した電解液に、ニトロベンゼン誘導体を添加することにより、Li極の充放電特性が良好なリチウム二次電池を実現しえる。

本発明を更に詳しく説明する。

本発明によるリチウム二次電池の非水電解液に用いられる有機溶媒は従来、この種の電解液に用いられるものであればいかなるものでもよい。た

とえば、プロピレンカーボナート、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、γ-ブチロラクトン、ジオキサン、1,2-ジトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフランから選択された1種以上の有機溶媒を用いることができる。

さらに、溶質であるリチウム塩は前述の有機溶媒と同様限定されない。たとえば、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Li}$ から選択された1種以上のような、一般に非水電解液の溶質として用いられるリチウム塩を有効に用いることができる。

有機溶媒に溶解させる溶質の量は好ましくは0.5～2.5Nである。0.5N未満であると、充放電特性が著しく低下し、また2.5Nを超えると、溶解が困難となつたり、粘度が上昇し充放電特性が悪化すると言ふ欠点を生ずるからである。特に好ましくは、たとえば $\text{LiClO}_4$ の場合、1.25N前後、 $\text{LiBF}_4$ の場合、0.75N前後である。

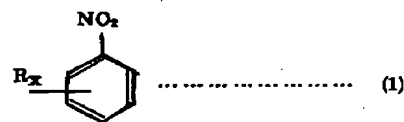
本発明において用いられる添加剤はニトロベンゼン誘導体である。このようなニトロベンゼン誘

導体を添加すると、なぜ充放電特性が向上するのか、その理由は必ずしも明確ではない。

リチウム負極として、リチウム金属板等のリチウムをそのまま用いた場合、放電あるいは充電電流が増大すると局部的な反応促進により、リチウム負極に穴があいたり、充電時にデンドライト状のリチウムが析出し負極から脱落する等の現象が生じる。これがLi極の充放電効率を低下させる原因となつている。

ニトロベンゼン誘導体を添加剤として用いると、リチウム極の充放電特性は向上する。この理由は前述のように必ずしも明確ではないが、芳香族ニトロ化合物を添加すると、リチウム金属表面に $\text{Li}^+$ イオン伝導性の膜を形成し、Li極の充放電特性に効果的に作用している事も考えられる。この様な効果を示すニトロベンゼン誘導体としては、たとえば下記的一般式(1)であらわされるものをあげることができる。

(以下余白)



ここにRは、水素、ハロゲン、アルキル基、フェニル基、アルコキシ基、N-アルキル置換アミノ基、塩化カルボニル基、ニトロ基、ヘテロ原子を含む環状の置換基、ビリジル、ベンジル、フェニルケトン、キノン等の置換基を表わし、xはこれらの置換基の数を示す。

具体的に上記ニトロベンゼン誘導体の一例を述べると以下のような化合物を含む。すなわち、ニトロベンゼン、ニトロアセナフテン、ニトロアセタニリド、ニトロアセトフェノン、ニトロアミノアニソール、ニトロアミノアニソールジアゾニウム塩、ニトロアミノベンゾトリフルオロライド、ニトロアミノフェノール、ニトロアミノビリジン、ニトロアミノチアゾール、ニトロアミノトルエン、ニトロアニリン、ニトロアニジン、ニトロアニソール、ニトロ

アントラキノ、ニトロベンズアルデヒド、ニトロベンズアミド、ニトロベンゼンスルフェニルクロライド、ニトロベンゼンスルホニクアシッド、ニトロベンゼンテオール、ニトロベンゾイツクアシッド、ニトロベンゾニトリル、ニトロベンゾフェノン、ニトロベンゾトリアゾール、ニトロ塩化ベンゾイル、ニトロベンジルアセテイト、ニトロベンジルアルコール、ニトロベンジルブロマイド、ニトロベンジルクロライド、 $\alpha$ -( $p$ -ニトロベンジル)ピリジン、ニトロクロルベンゼン、ニトロトルエン、トリニトロトルエン、ジニトロベンゼン、トリニトロベンゼン、ニトロフルオレン、トリニトロフルオレン、テトラニトロフルオレノン、ニトロフタリクアシッド、ニトロキノリン等である。これらのニトロベンゼン誘導体のうちでとくに、2, 4, 7-トリニトロ-9-フルオレノン、ニトラミン、 $p$ -ニトロ塩化ベンゾイル、 $m$ -ニトロ塩化ベンゾイル、 $o$ -ニトロベンゾニトリル、 $m$ -ニトロベンゾニトリル、 $p$ -ニトロベンゾニトリル、 $p$ -ニトロベンゾフェノン、 $\alpha$ -( $p$ -ニトロベンジル)ピリジン、5-ニトロ

ベンゾトリアゾールが好ましい。ニトロベンゼン誘導体は好ましくは $10^{-1}$  mol/L以下添加される。 $10^{-1}$  mol/Lを超えるとLi極の充放電効率が悪化するからである。

以下、本発明の実施例を説明する。

#### 実施例1

Pt極を作用極、対極にLi(融状Liを厚さ約3mmのペレットにしたもの、電極面積1cm<sup>2</sup>)を参照電極としてLiを用いた電池を組み、Pt極上にLiを析出させることにより、Li極の充放電特性を測定した。

測定は、まず5 Am/cm<sup>2</sup>の定電流で1分間、Pt極上にLiを析出させ充電した後、5 mA/cm<sup>2</sup>の定電流でPt極上に析出したLiをLi<sup>+</sup>イオンとして放電するサイクル試験を行なった。充放電効率は、Pt極の電位変化より求め、Pt極上に析出したLiをLi<sup>+</sup>イオンとして放電させるのに要した電気量とPt極上にLiを析出させるために要した電気量との比から算出した。

第1図は、充放電効率とサイクル数の関係を示す図であり、図中のaは電解液として2NLiClO<sub>4</sub>/PCに $5 \times 10^{-4}$  mol/Lの2, 4, 7-トリニトロ-9-フルオレノン(TNE)を添加したもの

を用いた場合であり、図1(b)は参考例として、電解液として1NLiClO<sub>4</sub>/PCを用いた場合の、Li極の充放電特性を示した。

第1図から判るように、単独系(b)に比べて、混合系(a)は明らかに充放電特性は向上している。

#### 実施例2

Pt極を作用極、対極にLi薄片(厚さ0.5mm、電極面積1cm<sup>2</sup>)を参照電極としてLiを用いた電池を組み、Pt極上にLiを析出させることにより、Li極の充放電特性を測定した。

測定は、まず1 mA/cm<sup>2</sup>の定電流で1分間、Pt極上にLiを析出させ充電した後、1 mA/cm<sup>2</sup>の定電流でPt極上に析出したLiをLi<sup>+</sup>イオンとして放電するサイクル試験を行なった。充放電効率は、Pt極の電位変化より求め、Pt極上に析出したLiをLi<sup>+</sup>イオンとして放電させるのに要した電気量とPt極上にLiを析出させるために要した電気量との比から算出した。

第2図は、充放電効率とサイクル数の関係を示す図であり、図中の(a)は電解液として、2NLiClO<sub>4</sub>

/PCに $1 \times 10^{-3}$  mol/Lのニトラミンを添加したものを用いた場合であり、図中の(b)は参考例の1NLiClO<sub>4</sub>/PCを電解液として用いた場合のLi極の充放電特性を示した。

第2図から判るように、単独系(b)に比べて、混合系(a)は明らかに、充放電特性は向上している。

#### 実施例3

電解液として、2NLiClO<sub>4</sub>/PCに $1 \times 10^{-3}$  mol/Lの $m$ -ニトロベンゾニトリルを添加したものを用いた以外は実施例2と同様にして、Li極の充放電特性を測定した。

第3図は、充放電効率とサイクル数の関係を示す図であり、図中のaは上記電解液を用いた場合であり、図中の(b)は、1NLiClO<sub>4</sub>/プロピレンカーボネイト単独系の電解液を用いた場合の充放電特性を参考例として示した。第3図から判るように、単独系(b)に比べて、混合系(a)は明らかに、充放電特性は向上している。

以上の説明から明らかな様に、本発明によれば、

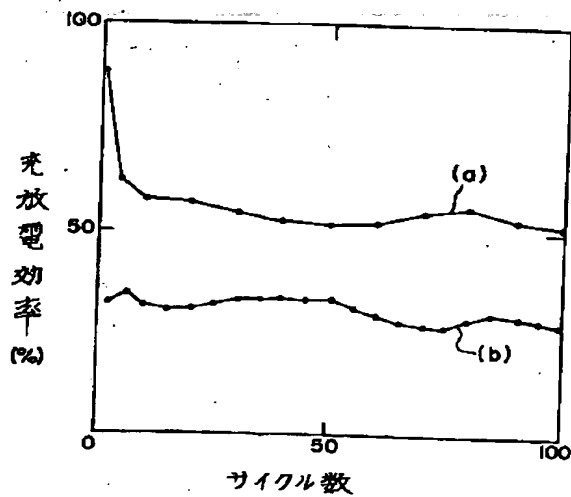
リチウム塩を有機溶媒に溶解させた非水電解液において、前記非水電解液の添加剤としてニトロベンゼン誘導体を用いる事により、リチウム塩の充放電特性の良好なりチウム二次電池用非水電解液を実現できる。

#### 図面の簡単な説明

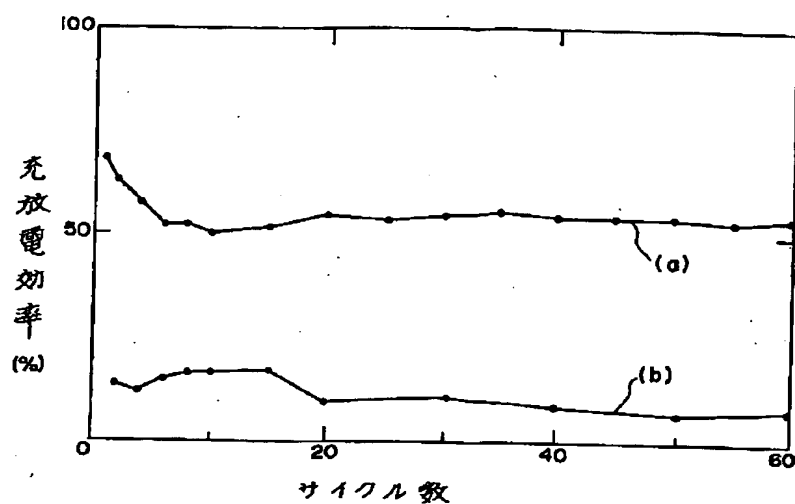
第1図～第3図は、本発明の実施例におけるリチウム塩の充放電効率とサイクル数の関係を示す図である。

出願人 代理人 雨 宮 正 季

第 1 図



第 2 図



第 3 図

